



Title	STUDIES ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND THE DYNAMIC BEHAVIORS OF THE ELECTRON DONOR-ACCEPTOR COMPLEX IN ITS LOWEST EXCITED SINGLET STATE
Author(s)	Masuhara, Hiroshi
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1592
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本 籍)	ます 増 原 ひろし 宏
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 2 8 7 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	電荷移動錯体の励起状態の電子構造及び動的挙動に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 又 賀 昇 (副査) 教 授 坪 村 宏 教 授 笛 野 高 之

論 文 内 容 の 要 旨

S-テトラシアノベンゼンを受容体とする電荷移動錯体の電子構造と光イオン解離を、Qスイッチルビーレーザーの高調波を励起光源として調べた。

電荷移動錯体の励起状態の電子スペクトルをレーザーフォトリシス、及びCT蛍光に対する高密度の励起状態自身による再吸収の効果の解析により観測した。これは初めて観測された錯体の励起状態の吸収であり、特に再吸収効果の解析による方法は、ナノ秒領域の閃光分光法で吸収を観測する際問題になる蛍光を逆に利用した新しい方法で広く電荷移動錯体の研究に適用される。

この観測から弱い電荷移動錯体の励起状態の電子構造は、電子受容体アニオン供与体カチオンのイオンペアに近い事を初めて直接的に証明した。この実験結果にもとづいて、励起状態をイオンペアと考え本格的分子軌道計算を行った。その結果 (i) 励起状態の電子構造はイオンペアに極めて近い事。 (ii) 励起状態で構造がかわる事。 (iii) 電子供与体の影響は余りない事が明らかとなった。

又、極性溶媒中においては、電荷移動錯体は電荷移動励起一重項状態からイオン解離する事を、レーザーフォトリシス及び光電導測定の実験から明らかにした。溶媒、電子供与体の影響を調べるとともに、電子構造及び蛍光スペクトルの温度効果と合わせて考察し、溶媒再配向過程が励起状態のエネルギー散逸過程の決定に重要な役割を果している事を明らかにした。

尚、レーザーの高密度励起を利用し、エキサイプレックス同士の相互作用を証明し、励起状態同士の反応、相互作用の可能性を示した。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

テトラシアノベンゼン (TCNB) を電子受容体とし芳香族炭化水素を電子供与体とする電荷移動型 (EDA) 錯体について、Qスイッチルビーレーザーの高調波によるフラッシュ分光測定を行い、励起一重項状態の吸収スペクトルを測定した。またこの際、蛍光状態の分子による蛍光の再吸収

を利用した吸収スペクトルの新しい測定を考案した。その結果吸収スペクトルはTCNB 陰イオンのそれに極めてよく似ており、励起一重項平衡状態は接触イオン対であることを初めて明らかにした。この結果に対して量子化学的理論計算を行い実測とよく一致する結果を得、またこれら錯体の励起一重項Franck-Condon 状態と平衡状態でその電子構造、立体構造が大きく異なることを示した。次にこれらの結果に基づき、極性溶媒中における励起錯体のイオン解離をレーザーフラッシュによる陰イオンの吸収スペクトルの測定及び光電導測定により調べ、TCNB 錯体は励起一重項状態から解離することを初めて明らかにした。また、イオン解離の収量や電子供与体の強さのイオン解離に対する影響についても詳しい研究を行い、EDA 錯体の電子過程に対する貴重な結果を得た。

次に、励起状態でのみ形成されるEDA 錯体であるピレンexcimer 及びアントラセン-NN ジメチルアニリンheteroexcimer につきレーザーによる高密度励起を利用してexcimer 同士の相互作用を調べ、有用な知見を得た。